

15

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-160319

(43)Date of publication of application : 07.06.1994

(51)Int.Cl.

G01N 27/06

(21)Application number : 05-191480

(71)Applicant : HUGHES AIRCRAFT CO

(22)Date of filing : 02.08.1993

(72)Inventor : YAMAGISHI FREDERICK G
VAN AST CAMILLE
MILLER LEROY J

(30)Priority

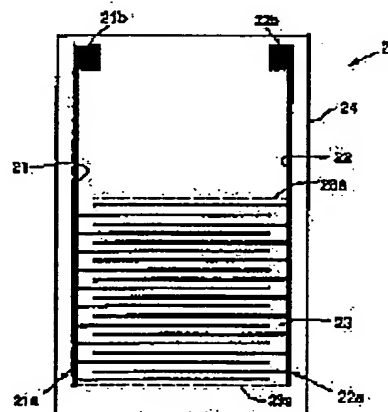
Priority number : 92 922899 Priority date : 31.07.1992 Priority country : US

(54) METHOD AND DEVICE FOR DETECTING WATER IN NON-AQUEOUS MEDIUM AND ACID IN PRESENCE OF WATER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a sensor, a monitor system and a method for manufacturing the sensor wherein the content of acid and water in a non-aqueous medium and the content of acid in presence of water are monitored.

CONSTITUTION: A sensor 20 comprises an insulating substrate 24, cross finger type electrodes 21 and 22 formed on the substrate, and a conductive polymer 23 formed on the cross finger type electrode so as to bridge between adjacent finger parts of the electrode. A monitor system having built-in sensor comprises a control means which measures a dielectric constant of the sensor and issues direction when a specified level is reached and a warning means which provides direction when a specified level is reached. Relating to the sensor, electrodes 21 and 22 are formed in cross finger type shape on the insulating substrate 24, and the conductive polymer 23 is electro-chemically formed by such sufficient amount as to bridge the adjacent finger parts of the electrode on the cross finger type electrode, and then the conductive polymer 23 is neutralized in insulation form.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 03.08.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2610775

[Date of registration] 13.02.1997

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right] 13.02.2000

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 1 6 0 3 1 9

(43) 公開日 平成6年(1994)6月7日

(51) Int. Cl.⁵

G 0 1 N 27/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 7414-2 J

審査請求 有 請求項の数 1 8

(全 1 0 頁)

(21) 出願番号 特願平5-191480

(22) 出願日 平成5年(1993)8月2日

(31) 優先権主張番号 922899

(32) 優先日 1992年7月31日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390039147

ヒューズ・エアクラフト・カンパニー

HUGHES AIRCRAFT COM
PANY

アメリカ合衆国、カリフォルニア州 900
45-0066, ロサンゼルス、ヒューズ・テラ
ス 7200

(72) 発明者 フレドリック・ジー・ヤマギシ

アメリカ合衆国、カリフォルニア州 913
20、ニューベリー・パーク、メサ・アベニ
ュー 247

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

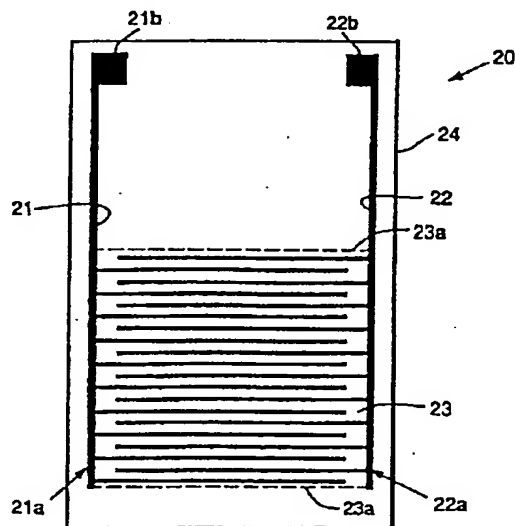
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系媒体中の水、および水存在下での酸を検出するための装置および方法

(57) 【要約】

【目的】 非水系媒体中の酸含有量、水含有量、および水の存在下での酸含有量をモニターするセンサー、モニターシステム、センサーの製造方法を提供する。

【構成】 センサー (20) は、絶縁性基板 (24)、基板上に形成された交差指型電極 (21、22)、電極の相隣る指部間を橋掛けするように該交差指型電極上に形成された導電性ポリマー (23) を備える。センサーを組み込んだモニターシステムは、センサーの導電率を測定し、所定のレベルに達したときこれを指示し得る制御手段、該所定レベルに達したとき指示を提供するための警告手段を有する。センサーは、絶縁基板 (24) 上に電極 (21、22) を交差指型形状に形成し、交差指型電極上に導電性ポリマー (23) を該電極の相隣る指部間を橋掛けするに十分な量で電気化学的に形成し、導電性ポリマー (23) を絶縁形態に中和することによって製造される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 絶縁性基板と、

該基板上に形成された交差指型電極と、
該電極の相隣る指部間を橋掛けするように該交差指型電極上に形成され、水による水和により導電率が可逆的に増加する導電性ポリマーを備えたことを特徴とする、非水系媒体中の水含有量を検出するための装置。

【請求項2】 絶縁性基板と、

該基板上に形成された交差指型電極と、
該電極の相隣る指部間を橋掛けするように該交差指型電極上に形成され、酸によるプロトン化および水による水和により導電率が可逆的に増加する導電性ポリマーを備えたことを特徴とする、非水系媒体中水の存在下で酸の含有量を検出するための装置。

【請求項3】 導電性ポリマーが、絶縁形態にある請求項1または2記載の装置。

【請求項4】 導電性ポリマーが、ポリアニリン、およびポリアニリンのアルキルまたはアルコキシ置換誘導体からなる群の中から選ばれる請求項1または2記載の装置。

【請求項5】 導電性ポリマーが、絶縁形態のポリアニリンである請求項1または2記載の装置。

【請求項6】 酸によるプロトン化および水による水和により導電率が可逆的に増加する導電性ポリマーの絶縁形態を非水系媒体に暴露する工程、および該導電性ポリマーの導電率をモニターする工程を包含する、非水系媒体中の水含有量、および水存在下での酸含有量を検出する方法。

【請求項7】 暴露工程が、交差指型電極上にわたって絶縁基板上に形成された、ポリアニリン、およびポリアニリンのアルキルまたはアルコキシ置換誘導体からなる群の中から選ばれる導電性ポリマーを暴露することを包含し、モニター工程が、該交差指型電極間の導電率を測定することを包含する請求項6記載の検出方法。

【請求項8】 暴露工程が、絶縁形態のポリアニリンを非水系媒体に暴露することを包含する請求項6記載の検出方法。

【請求項9】 絶縁基板上に電極を交差指型形状に形成する工程、

該交差指型電極上に導電性ポリマーを該電極の相隣る指部間を橋掛けするに十分な量で、薄膜として電気化学的に形成する工程、および該導電性ポリマーを絶縁形態に中和する工程を包含してなり、該導電性ポリマーの導電率は、酸からの電子によるプロトン化および水からの電子による水和によって可逆的に増加することを特徴とする、非水系媒体中の水含有量、および水存在下での酸含有量を検出するための電子センサーを製造する方法。

【請求項10】 電気化学的形成工程が、ポリアニリン、およびポリアニリンのアルキルまたはアルコキシ置換誘導体からなる群の中から選ばれる導電性ポリマーを

形成することを包含する請求項9記載の製造方法。

【請求項11】 電気化学的形成工程が、ポリアニリンを交差指型電極上に形成することを包含する請求項9記載の製造方法。

【請求項12】 導電性ポリマーの中和工程が、導電性ポリマーを水酸化アンモニウムの溶液に暴露することを包含する請求項9記載の製造方法。

【請求項13】 非水系媒体に暴露されるようにマウントされ、

10 絶縁性基板、

該基板上に形成され、それぞれ交差指型部を有する電極、および該電極の相隣る指部間を橋掛けするに十分な量で該電極上に薄膜として形成され、非水系媒体中の酸によるプロトン化および水による水和により導電率が可逆的に変化する導電性ポリマーを備えたセンサーと、
該センサーの導電率が所定のレベルに達したときこれを指示し得る、該センサーの導電率を測定するための制御手段と、

20 手段と、

該センサーおよび警告手段を該制御手段に結合するための手段を備えたことを特徴とする、非水系媒体中の水含有量および水存在下での酸含有量をモニターするためのモニターシステム。

【請求項14】 導電性ポリマーが、ポリアニリン、およびポリアニリンのアルキルまたはアルコキシ置換誘導体からなる群の中から選ばれる請求項13記載のモニターシステム。

【請求項15】 導電性ポリマーが、ポリアニリンである請求項13記載のモニターシステム。

【請求項16】 非水系媒体が、モーター油およびトランスミッション流体からなる群の中から選ばれ、制御手段が、自動車のエンジン制御モジュール(ECM)に組み込まれ、警告手段が、自動車のダッシュボードに表示された可視指示器である請求項13記載のモニターシステム。

【請求項17】 絶縁性基板と、

該基板上に形成された交差指型電極と、
該電極の相隣る指部間を橋掛けするように該交差指型電極上に形成され、炭化水素系油および流体中の水による水和により導電率を可逆的に増加させるポリアニリンを備えたことを特徴とする、炭化水素系油および流体中の水含有量を検出するための自動車用センサー。

【請求項18】 絶縁性基板と、

該基板上に形成された交差指型電極と、
該電極の相隣る指部間を橋掛けするように該交差指型電極上に形成され、炭化水素系油および流体中の酸によるプロトン化および水による水和により導電率を可逆的に増加させるポリアニリンを備えたことを特徴とする、炭化水素系油および流体中水の存在下で酸の含有量を検出

するための自動車用センサー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水系媒体の酸および/または水含有量を測定すること、および非水系媒体の酸含有量を水の存在下で測定することに関する。特に、本発明は、エンジン油の品質および状態をモニターすることに関する。

【0002】

【従来の技術】炭化水素系油のような非水系媒体中の酸種は、油をゲル化させ、油の粘度を変化させるので、全般に、潤滑性の低下をもたらす。例えば、酸種を含有するエンジン中の油は、エンジンの可動部を適切に覆うことがなく、可動部を停止させ、早期故障をもたらす。さらに、炭化水素系油中の酸種は、エンジンの金属部を腐食させる。

【0003】また、エンジン油中の水の蓄積も問題である。地理的領域および季節的天候状態に依存して、水は、蒸発するよりも早く蓄積し得る。蓄積した水にエンジンの可動部を長期間さらすと、腐食が生じる。さらに、エンジン中に蓄積した水は、酸種を中和するように機能する油添加剤および防腐剤を除去してしまう。

【0004】油の品質は、自動車産業において特に重要である。自動車の製造業者は、自動車が走行した距離数に基づいて、定期的に油を交換することを勧めている。典型的に、交換時の油の実際の状態は未知である。油が早期に劣化した場合、自動車は、少なくとも次の定期的油交換時まで劣化した油で運転されることとなる。他方、自動車がさほど厳しくない条件（気象条件を含む）、すなわち油の長寿命化にとって好ましい条件で運転される場合、油は、早期に交換され、廃棄されることになり、運転コストを上昇させ、不必要な環境問題を引き起こす。水の蓄積については、寒い冬の気候下で運転された自動車は、より暖かい気候下で運転された自動車よりもはるかに高い程度に水をエンジン中に蓄積する。それにもかかわらず、推奨される油交換計画は同じである。

【0005】他の重要な用途分野は、ジーゼルエンジン及び自動トランスミッション流体を含む。前者の場合、ジーゼル燃料は、有意量の有機硫黄化合物を含有しており、これは使用中に劣化し、最終的には硫酸まで酸化される。硫酸は、腐食性が高いばかりでなく、油の操作温度の上昇をもたらす。自動トランスミッション流体も炭化水素系物質であり、カルボン酸にまで熱酸化され、同様の最終的操作問題をもたらす。

【0006】自動車中のエンジン油がモニターでき、自動車の適切な運転には受け入れられないレベルまで劣化したときにのみこれを交換するようにできることが望ましい。

【0007】油が許容できないレベルまで劣化したとき

にこれを指示するためのモニター装置が、1992年2月18日にメゲール(Megerle)に与えられた米国特許第5,089,780号により既知である。ここには、油中の汚染質の蓄積をモニターするためのセンサーおよびシステムが開示されている。汚染質は、油とは異なる伝導率を有するはずである。交流伝導率が電気化学的電池により測定され、存在する汚染質の量の指示が設けられている。導電率測定電池は、プラグまたは他の構造上にエンジン油中に浸漬され得るようにマウントされた同心円筒状電極を含んでいる。プラグは、エンジンの油溜めまたは油流中にマウントされ得る。1つの電極がAC導電率測定装置に接続され、この装置は油の導電率の指示を提供する警告光または表示装置に接続されている。水の蓄積を検出するための本特許の装置の性能および有用性は未知である。また、油中に蓄積した水に溶解した汚染質は、電気化学電池では検出されにくい。

【0008】導電性ポリマーが、水性高度極性系中の酸性度、より具体的にはpHを検出するセンサーの活性物質として使用されている。導電性ポリマー系酸性度センサーは、コンパクトで、簡素であり、安価で、製造が容易であるという利点を有する。活性検出材料とし導電性ポリマーポリアニリンを用いた多くの高感度プロトタイプを検出装置が報告されている。例えば、J-C. チャン(Chiang)およびA. G. マクディアミッド(MacDiarmid)によるSynth. Met. 13巻、193(1986)参照。この報告は、水溶液中の化学的ガスセンサーからpHセンサーまでに渡っている。

【0009】1991年6月11日に発行されたヨージス(Yodice)らの米国特許第5,023,133号は、自動車の潤滑油のような非水系媒体用の酸検出装置を開示している。この装置は、ポリアニリンまたはポリピロールのようなプロトン受容性の有機ポリマーを有する。しかしながら、この特許は、水含有量および水存在下での酸含有量を検出する能力については開示も示唆もしていない。

【0010】1991年8月21日に公開されたY. マエダの欧州特許出願第0442314A2は、潤滑油の劣化を検出する装置を開示している。この装置は、電気的酸および電氣的還元処理されたポリアニリンの膜を備え、この膜は潤滑油中に浸漬されている。膜の電気抵抗が、劣化する潤滑油中の酸の量の変化とともに変化する。劣化は、一対の電極間の電気抵抗を測定することによりモニターされる。

【0011】マエダの出願も、ヨージスらの特許と同様、非水系媒体中の水含有量および水存在下での酸含有量を正確にモニターするための導電性ポリマーを備えた装置については、開示も示唆もしていない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題

とするところは、炭化水素系油のような非水系非極性媒体中の酸含有量、水含有量、および／または水存在下での酸含有量をモニターする方法に適合した、活性素子として導電性ポリマーを有するコンパクトで安価なセンサーを提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、導電性ポリマーの導電率は、非水系媒体中の水による水和、および酸によるプロトン化によって変化し得る。また、水の存在下での酸含有率が正確に測定できる。非水系媒体中において酸および／または水含有量および水の存在下での酸含有量を検出するためのセンサーおよびモニタシステム、並びに該センサーの製造方法であって、非水系または非極性媒体中の酸および／または水の濃度をモニターする活性検知物質として導電性ポリマーを使用するものが提供される。導電性ポリマーは、酸および／または水含有量の変化とともに導電率を測定可能な量で可逆的に変化させる。本発明は、例えば炭化水素系油またはトランスミッション流体のような他の流体等の非水系、非極性または非イオン化性媒体に特に適している。

【0014】非水系媒体中で酸および／または水の含有量、および水の存在下での酸含有量を検出する方法が提供される。この方法は、非水系媒体に暴露されている間の導電性ポリマーの導電率をモニターする。導電性ポリマーは、プロトン化および水和の程度に応じて導電率を可逆的に変化させるので、これら検出装置、モニタシステムおよび方法は、酸および／または水の濃度レベルの変化に対して非水系または非極性媒体をモニターするための電子的手段を提供する。プロトン化および水和は、従来技術の電気化学的電池におけるイオンの電気化学的泳動とは対照的に、フィルム中の電子の移動による電荷の移動によって生じる。

【0015】非水系または非極性媒体中で酸および／または水含有量、および水の存在下での酸含有量をモニターするためのセンサーは、絶縁性基板、この基板上に交差指型形状に形成された電極、およびこれら電極の相隣る指部間を橋掛けるに十分な量で前記交差指型電極上に形成され、プロトン化または水和により導電性が可逆的に増加する導電性ポリマーを備える。

【0016】非水系媒体中で酸および／または水の含有量、および水の存在下での酸含有量を検出する方法は、プロトン化または水和により導電率を変化させる導電性ポリマーの絶縁形態を非水系媒体に暴露する工程、および非水系媒体の使用中に導電性ポリマーの導電率をモニターする工程を包含する。

【0017】非水系媒体中で酸および／または水の含有量、および水の存在下での酸含有量をモニターするためのセンサーを製造する方法は、絶縁性基板上に電極を交差指型形状に形成する工程、プロトン化または水和により導電率を変化させる導電性ポリマーを、前記電極の相

隣る指部間を橋掛けるに十分な量で該交差指型電極上に薄膜として電気化学的に形成する工程、およびこの導電性ポリマーを絶縁形態に中和する工程を包含する。導電性ポリマーは、プロトン化または水和により導電率を変化させる、ポリアニリン、およびそのアルキルまたはアルコキシ置換誘導体からなる群の中から選ばれる。

【0018】1つの態様において、検出装置は、自動車、トラック、バスのような車両、および真空ポンプのような他の重装置および定置装置中に組み込まれ、そこに使用されるモーター油、トランスミッション流体、その他の非水系媒体の状態をモニターする。この装置は、非水系媒体に暴露されるように搭載される。例えば、モーター油をモニターするために、センサーをモーター油パンに溶接し、またはモーター油ドレインプラグに組み込み、あるいはトランスミッション流体をモニターするためにセンサーをトランスミッション流体槽に溶接することができる。センサーの電極は、車両のエンジン制御モジュール（ECM）のような制御手段に接続される。ECMは、センサーの導電率をモニターし、導電率が媒体中の許容できない酸および／または水含有量に対応する所定のレベルに達したときに光または音信号の形態で操作者に警告を表示するように予めプログラムされている。許容できない劣化レベルに達したとき、本発明を組み込んだECMは、特定の媒体を交換すべきであるとの注意を操作者に与える。本発明のモニタシステムは、絶縁性基板上に形成された交差指型電極を有するセンサーと、該電極の交差指部上に相隣る指部間を橋掛けるに十分な量で形成された導電性ポリマーを備える。導電性ポリマーは、水による水和または非水系媒体の劣化により生じる酸種によるプロトン化によって導電率が可逆的に変化する。

【0019】モーター油の品質をモニターするリアルタイムの連続検出装置および電子装置は、劣化した油に関連する費用を削減でき、これは自動車1台当たり約11ないし15ドル、大型トラックおよび重装置ではより高いものと見積られる。現在、車両および例えば油圧系統や真空ポンプのような重装置に組み込まれた、エンジン油または他の非水系媒体の品質をモニターするためのリアルタイムセンサーはない。本発明は、種々の非水系媒体の品質をモニターし、関連する部品の寿命を延長させる経済的な手段を提供する。この検出装置は、小型で、軽量であり、組込みが容易であるので、ECMを持ちまたは持たない現存の装置、車両にすぐさま適合でき、新しいECMのオプションとして提供できる。

【0020】本発明の他の特徴および利点は、以下の好ましい態様の説明から明らかとなるであろう。

【0021】本発明の検出装置は、基板上に電極を交差指型形状に被着することによって作製される。基板材料は例えばガラスであるか、またはセラミックのような他の絶縁性基板である。電極材料は、導電性金属、好まし

くは、酸または水によって腐食されず、また電気化学的に活性でない金属、例えば金である。導電性ポリマーは、基板上で交差指型電極上に薄膜として被着される。導電性ポリマーは、交差指型領域が完全におおわれるまで被着される。

【0022】導電性ポリマーは、高度に導電状態で電気化学的に合成され、10%水酸化アンモニウム中での中和により絶縁状態へ変換される。本発明に従って非水系媒体中の酸または水を検出するために使用されるのは、絶縁状態にある導電性ポリマーである。絶縁状態にある導電性ポリマーは、酸種の水素イオン(H^+)によるプロトン化、または水による水和によって導電性となる。酸は、モーター油またはトランスミッション流体のような炭化水素系媒体の分解生成物である。酸は、また、燃料の燃焼生成物でもあり、この給源から油中に集積し得る。水も燃焼の生成物であり、特に寒い気候や短期間のエンジン操作中に、しばしば油中に集積する。後者の場合、水は周囲から油中に凝集し、エンジンが水を蒸散させるに充分長時間操作されないときに蓄積する。

【0023】本発明は、好ましくは、導電性ポリマーとしてポリアニリンを使用する。ポリアニリンは、その導電性が親ポリマーとドーパントとの間の電荷移動反応に由来する他の導電性ポリマーとは異なるからである。ポリアニリンは、プロトン化または水和により導電性となる初期の元素の絶縁形態を有する。ポリアニリンの導電率は、プロトン化の程度もしくは周囲媒体中のプロトン化性種の濃度または水和の程度もしくは周囲媒体中の水和性種の濃度に比例する。それ故、ポリアニリンの導電率の変化は、媒体の酸含有量、水含有量および/または水の存在下での酸含有量とすぐに相関付けられる。アルキルまたはアルコキシ置換ポリアニリンのようなポリアニリン誘導体も使用できる。これら誘導体の導電性もプロトン化または水和によるからである。ポリアニリン誘導体は、さほど好ましくない。ポリアニリン誘導体の導電性はある場合には親のポリアニリンより低く、またある種のポリアニリン誘導体は油にいくぶん溶けるからである。

【0024】図1は、ポリアニリンのエメラルジン(emeraldine)ベースまたは絶縁形態(11)とプロトン化/水和形態(12)を示している。ポリアニリンのエメラルジンベース形態(11)においては、ほぼ同数の還元繰返し単位(13)と酸化繰返し単位(14)が存在する。塩酸(HCl)に暴露されると、ポリアニリンは、完全にプロトン化される。プロトン化/水和形態(12)の構造は、同数の還元繰返し単位(13)と金属様導電体までにプロトン化されたジプロトン化酸化繰返し単位(15)からなるものと信じられる。ポリアニリンは、長鎖の高度共役物質である。顕微鏡的には、ポリアニリンは、高度繊維状形態を作る。これら繊維は、一般に高度に相互に絡み合い、高い表面積を有す

るスポンジに似た巨視的材料を作る。ポリアニリンが媒体中の変化に高い感受性を示すのは、周囲媒体にポリアニリンのこの高表面積が曝されることによる。

【0025】さらに、ポリアニリンの熱安定性は良好である。中性状態では、420℃まで安定であり、ドーブされまたはプロトン化された状態では、250℃まで安定であるが、付随するアニオンの化学構造に幾分依存する。エンジンの最高温度は約160℃であり、このように高い温度は、エンジンに高応力負荷が課された場合にみに観察される。

【0026】ポリアニリンは、溶液からのキャストによりフィルムとして被着できるが、より好ましくは、以下述べる電気化学的重合および被着により調製できる。中性状態の導電性は、水系媒体および非水系極性媒体(例えば、アセトニトリル)のいずれかにおいて、単にフィルムを酸性条件に暴露することによって増加させることができる。本明細書に記載されているように、中性状態の導電性は、また、炭化水素系油のような非極性媒体中においてさえ、フィルムを酸性または湿潤条件に暴露することによっても増加させることができる。ポリアニリンのプロトン化は、強酸(例えば、塩酸)および弱酸(例えば、酢酸)のいずれによっても行える。この後者の効果は重要である。酢酸の酸強度は、炭化水素系油の劣化中に生成するカルボン酸のそれと類似しているからである。ポリアニリンの水和は、ポリマーと吸収された水との間のプロトン交換の結果として増加した導電性をもたらし得る。さらに、プロトンドープとポリアニリンの水和の効果は可逆的である。ポリアニリンの骨格からプロトンおよび/または水が除去されるにつれ、導電性が低下して絶縁形態に戻る。

【0027】さらに重要なことは、ポリアニリンの導電性の原因は、電子であって、イオンではないことである。いいかえると、フィルム中の電荷の移動は、媒体中のイオン濃度を測定する従来の電気化学的装置におけるようなイオンの泳動によるのではなく、電子の移動によって有利に達成されるのである。これは、本発明のセンサーと例えばメゲールの装置のような従来の電子的酸測定装置との動作上の重要な差異である。すなわち、プロトン化および脱プロトン化、およびその後の電子の非局在化は、導電性のレベルと導電性の可逆性を有利に制御する。電気化学的装置は、電極の1つにおける物質の被着またはプレーティングをモニターし、該物質は蓄積し、イオン伝導性システムを信頼性のないものにしている。

【0028】電気化学的モニター装置の他の欠点は、有意量(>1%)の水が油中に存在するときに発生する。このタイプのセンサーにより検出されるイオン性劣化種は、その水に溶けてしまい、検出されなくなるのである。本発明のセンサーは、有利に、また予期せざることに、油中の水により水和されることとなり、観察される

導電性は、部分的にプロトン化したポリアニリンと水との間のプロトン交換反応により増加する。本発明の機構はイオンを含むものではあるが、それらイオンは、ポリアニリン骨格に既に存在しているイオンなのであり、メゲールの従来装置におけるような電気化学的反応により存在するイオンではない。そして導電性の増加は、電子のプロセスによるのである。

【0029】

【実施例】よく知られた被着技術例えばスパッタにより交差指型電極を形成した後、絶縁基板上にポリアニリンの薄膜を被着した。ポリアニリンは、硫酸(0.6 M)、硫酸水素ナトリウム(0.5 M)、および新たに蒸留したアニリン(溶液中0.44 M、アニリニウム塩として)を含有する水溶液から出発するよく知られた方法(ポール(Paul)ら、J. Phys. Chem. 第89巻、1441(1985))によって調製した。ポリアニリンは、交差指型電極をカソードとして2室セル中掃引速度50 mV/秒で0ないし900 mVDC間のサイクリックボルタンメトリモードで動作するBAS-100Bエレクトロケミカルアナライザーを用いて電気化学的に調製した。全ての電位は対極として白金メッシュを用いて標準飽和カロメル電極に対して測定した。普通4回の完全サイクルを用い、これにより厚さ約25マイクロメートルの暗青緑色フィルムが完全還元状態で得られた。3と1/2サイクルまたは4と1/2サイクルで操作し、900 mVで操作を停止することにより完全酸化状態のフィルムが得られた。これらフィルムは、上で得たものと概観が似ていた。本発明のために、フィルムを、完全還元状態または完全酸化状態からエメラルジンベース形態に変換させた。本発明のエメラルジンベース形態(酸化状態と還元状態の単位数同じ)のポリアニリンを得るために、基板を合成溶液から取り出し、上に述べた同一濃度の硫酸と硫酸水素ナトリウムを含有する溶液中に置き、0ないし900 mVDC間で1と1/2サイクルまたは2と1/2サイクルで操作し、400 mVで操作を停止した。これらサイクル工程は、得られたポリアニリンフィルムの構造の酸化状態をエメラルジンベース形態へ改変させた。

【0030】このようにして調製したポリアニリンは、基板上で交差指型電極上に被着され、相隣る指部間を完全に橋掛けするように金交差指型電極間に成長していた。図2に示すように、このセンサー(20)は、絶縁性基板(24)、および電極(21、22)を備え、電極の指部対(21a、22a)は50個あり、それぞれ長さ5ミリメートル、幅25マイクロメートルであり、60マイクロメートル間隔である。両指部対(21a、22a)は、被着プロセスのためにアノード(図示せず)として接続された。上に述べた合成および被着条件は、2組の指部(21a、22a)間のギャップを完全に橋掛けするに充分なものであり、2組の指部は、中和

工程前に導電性ポリマー(23)により短絡されていた。導電性ポリマー(23)の境界は、図2において、破線(23a)で示されている。次の電気測定は、端部(21b、22b)において電極に対して0.2 VDCの電位を印加し、得られた電流を測定することによって行った。以下述べる中和前では、電流の読み取りは、一般にミリアンペアないし数十ミリアンペアの範囲内であった。

【0031】装置上に被着されたポリアニリン(23)を10%水酸化アンモニウム中約1時間で中和し、十分に水ですすぎ、真空乾燥し、本発明の検出装置のために絶縁形態に変化させた。中和後、電流の読み取りは、10⁻⁹ないし10⁻¹⁰ アンペアの範囲であった。

【0032】本発明のセンサー(20)を高級モーター油(バルボリン(Valvoline)、全天候型、10W-30、グレードSG)の10ないし20ミリリットル中に浸漬した。電極端部(21b、22b)にリードを取り付けた。0.2 Vという低い電圧を電極に印加し、得られた電流をエレクトロメーターまたはデジタル式電圧計で測定した。初めの電流測定は、清浄な油中への浸漬前および浸漬後に行った。酢酸および/または水を量を変えて油に加え、ホモジナイザーで充分に混合した。油溜中での測定は、30℃(室温)ないし100℃の温度で行った。油混合物中での測定は100℃で行った。

【0033】表1は、センサー(20)について得られた導電性に関する結果であり、本発明のものである。表1中の変調は、センサーを上記環境に暴露した後およびその前に置ける最終電流読み取り値と初期電流読み取り値との比である。表1の結果は、6%の水および0~6%の酢酸を100℃で油に加えたときにセンサー(20)が最も高い変化を示すことを表わしている。さらに、導電率の変化は、酢酸を加えても加えなくても水を油に添加すると観察される。酢酸の添加量が多い程、変調が大きい。これは、酢酸がポリアニリンをプロトン化させ、導電率の突然の増加を生じさせるからである。ポリアニリンの水和は、導電率に対してはそれほど効果を示さないようであるが、ともかく表1に示すように効果は示している。この効果は、水が弱酸とみなされるということによるものと信じられる。従って、本発明の検出装置は、酸および水の両者について油の品質をモニターできるのであり、このようなことは、先に述べたヨーティスらおよびマエダらの先行装置には開示も示唆もされていないのである。

【0034】表1には、また、本発明の検出装置は、有利なことに、水の存在下においてさえ、油中の酸含有量を正確に測定できることを示している。上に述べたように、メゲールにより教示されているような電気化学タイプのセンサーは、このような測定はできない。さらに、本発明のこの特徴は、ヨーティスらおよびマエダらには開示も示唆もされていない。

【0035】

表1:

温度	水
30~100℃	—
100℃	0~6%
100℃	6%
100℃	6%

【0036】図3は、清浄な油（汚染質と混合されていない）に浸漬したときの、本発明の温度による挙動を示している。実線（30a）は実際に測定したデータを示し、破線（30b）はデータにフィットする最小自乗である。センサーの導電率（電流により測定）と温度との間には直線関係（ $r^2 = 0.973$ ）が示され、従って温度の影響は実際の測定においては補償できるのである。温度が30℃から100℃へと上昇するにつれ電流が増加する。

【0037】図4は、油中の水含有量に対する本発明のセンサーの感度を示している。電極（21、22）間のアンペア単位の電流を100℃で異なる水含有率で測定し、図4において実線（40）としてプロットした。0%ないし約1%の水含有率では、感度は低いようである。図4によると、100℃で油中1%を越えると、感度は、油中約6%の水含有率まで有意に増加する。一般的に、油中の水分レベル1%ないし10%は、寒い気候におけるエンジン操作の典型であると信じられる。それ故、このセンサー装置が0%ないし1%の酸含有率範囲で酸センサーとしてのみ使用される場合、同様の濃度で存在するいかなる水も酸の検出に障害となることはない。さらに、より高い水分濃度でも、本発明の検出装置は、低レベルの酸でさえ検出する。例えば、0.5%というわずかな酸でも、表1に示す6%の水分の存在下で検出できる。このような少量の酸は、油を交換すべき時期のしきい値（ほぼ1%）よりも低い。

【0038】図5は、100℃での酸および水（6%）と混合された油中の本発明のセンサー装置（20）の感度を示しており、また水の存在下でも酸を検出できることを示している。図5において、電流の対数を酸のパーセントに対して実線（50）としてプロットした。酸含有率0%ないし約1%の範囲において、導電率（電流）は係数約100で変化し、水に対し低い濃度の酸に対してより高い本発明の検出装置の感度を示している。このことは、経時的にモーター油の酸含有量を測定し、酸の限界に到達したこと、従って油を交換すべきであることをリアルタイムで決定する上で特に重要である。

【0039】図6は、100℃での酸と混合された油中の本発明のセンサー装置（20）の水不存在下での感度を示している。図6に破線カラムで示すように、センサー装置（20）を増加する酸濃度の油試料（試料I~V）に浸漬した。各試料中の酸含有率を表2に示す。電流の対数を分単位の時間に対し図6に実線（60aおよ

酢酸	変調
—	+200倍
—	+10倍
0~6%	+1000倍
0~0.5%	+20倍。

び60b)としてプロットした。図6は時間に対してプロットしたセンサー装置（20）の応答を説明しているが、センサー装置（20）の応答時間を説明することを意図するものではない。それにもかかわらず、試料IおよびIIについては応答時間が示されており、ここでは電流レベルは、ある時間かけて最大に達する傾向にある。図6は、油中の酢酸0%ないし3%で導電率（電流）が4桁以上増加することを示すことを意図するものである。

【0040】

表2:

試料	酸のパーセント
I	0.2
II	0.6
III	1.0
IV	2.0
V	3.0。

【0041】また、図6には、検出装置（20）はその初期状態（60b）に戻ることも示されている。例えば、油中3%の酢酸を含有する試料Vに曝した後、検出装置（20）を油中0.2%の酢酸を含有する試料Iに再度浸漬する。電流の導電率は約30分以内に約 10^{-3} から約 10^{-6} アンペアに変化する。このことは、図7にさらに説明されている。

【0042】図7は、同じ検出装置（20）を試料Iに（70a）、ついで試料Vに（70b）、そして再び試料Iに（70c）それぞれ浸漬したときの導電率を分単位の時間に対して電流の対数としてプロットしたものである。これらデータは、導電率が約 10^{-7} アンペアから約 10^{-3} アンペアに増加し、約 10^{-7} アンペアに戻ることを表わしている。すなわち、本発明の検出装置の感度は再現性があり、プロトン化効果は可逆的である。検出装置（20）の回復時間も例示する。試料V中の油中6%の酢酸濃度から試料I中の油中0.2%の酢酸濃度まで、回復時間は約190分であった。多くの場合、本発明のこの回復時間は許容できるものである。油が使用され時間とともに劣化する間に酸が蓄積するに要する時間ははるかに長いからである。

【0043】図8に例えば自動車において示すように、検出装置（20）は、制御手段（81）に接続してモニターシステム（80）を構成できる。このシステムは、エンジンモーター油の酢酸および/または水含有量をモニターし、酸および/または水含有量が許容できないレ

20

30

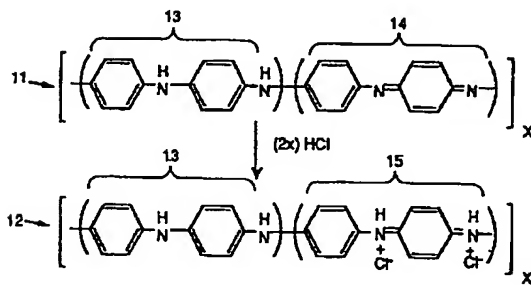
40

50

ベルに達したとき操作者に警告信号(82)を提供する。制御手段(81)は、存在するエンジン制御モジュール(ECM)でもよいし、プログラムされた指示に従って検出装置(20)の出力とインターフェースし、処理するように設計されたモジュールでもよい。本発明のモニターシステム(80)は、検出装置にすぐに暴露される非水系媒体を含有するハウジング中に接合された検出装置(20)を含む。検出装置(20)は、電極(21、22)の一端部(21b、22b)に例えば半田付けまたは溶接された絶縁されたワイヤーにより制御手段(81)に接続され、保護コーティングにより被覆され、他端において制御手段中に配線されている。制御手段(81)は、センサー(20)の導電率を読みとり、導電率値を導電率についてのプログラムされた上限と比較し、該上限に達したとき操作者に指示を提供するためのミニコンピューター(図示せず)を備える。制御手段(81)は、例えばエンジン油またはトランスミッション流体を交換すべきであると、可聴信号、または好ましくは可視信号(82)により操作者に指示する。流体交換が完了するまでON状態であり得るように可視警告信号が好ましい。交換が完了したら、センサー(20)は、自動的に絶縁形態に戻り、その導電率を減少させ、警告信号(82)を自動的に遮断する。自動車またはトラックの場合、本発明の可逆性は、警告光をOFFにするかリセットするために車をディーラーまたは修理店に運ぶための手間と費用を省く。

【0044】以上、炭化水素系油および他の流体の品質をリアルタイムでモニターするための、絶縁性基板上に被着された交差指型電極と導電性ポリマーを備えた検出装置を説明した。この検出装置は、活性物質としてのポ

【図1】



リアニンに基づいており、これは導電性形態で電氣的に被着され、および絶縁形態に変換され、これが劣化油の普通の成分である酸および水の双方に感受性である。本発明の変形および変更は、本発明の範囲を逸脱することなく当業者に容易に行えることである。

【図面の簡単な説明】

【図1】エメラルジンベース形態とプロトン化された形態にある導電性ポリマーポリアニリンの化学構造を説明する図。

【図2】本発明の導電性ポリマー系センサーを示す図。

【図3】新しい油に浸漬された本発明のポリアニリン系検出装置の30ないし100℃における温度依存性を示すグラフ図。

【図4】油中の異なる水濃度に対する本発明のポリアニリン系検出装置の100℃における感度を示すグラフ図。

【図5】水6%の存在下油中の異なる酸濃度に対する本発明のポリアニリン系検出装置の感度を示すグラフ図。

【図6】水不存在下油中の異なる酢酸濃度に対する本発明のポリアニリン系検出装置の感度を示すグラフ図。

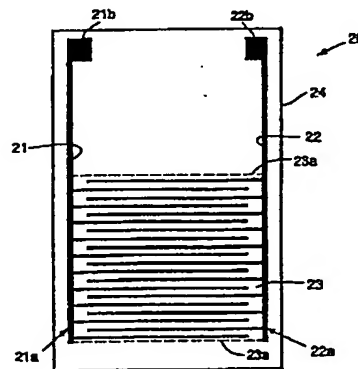
【図7】油中の異なる酢酸濃度に対する本発明のポリアニリン系検出装置の100℃における感度および可逆性を示すグラフ図。

【図8】自動車に組み込んだ本発明のモニターシステムの概略図。

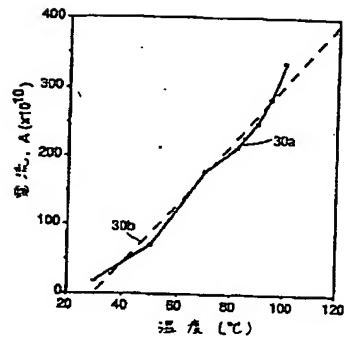
【符号の説明】

20…検出装置、21、22…交差指型電極、21a、22a…電極指部、23…導電性ポリマー、24…絶縁性基板、80…モニターシステム、81…制御手段、82…警告信号。

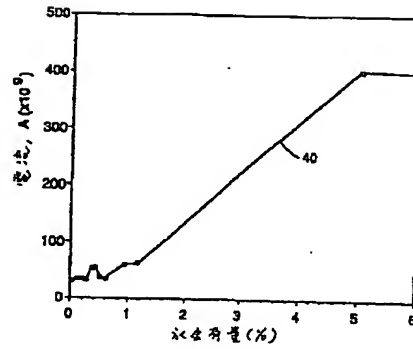
【図2】



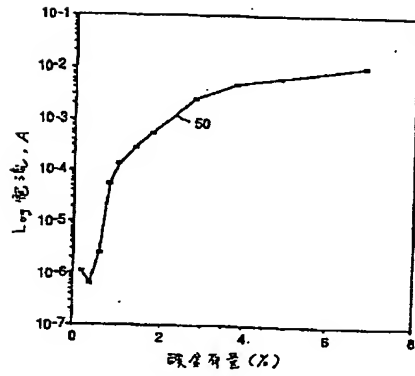
【図3】



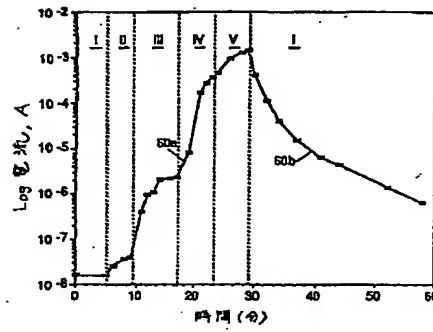
【図4】



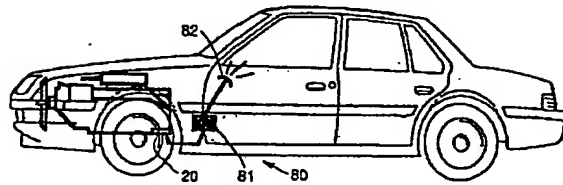
【図5】



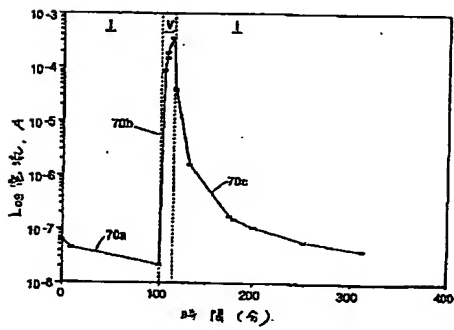
【図6】



【図8】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 カミレ・アイ・バン・アスト
アメリカ合衆国、カリフォルニア州
91320、ニューベリー・パーク、サン・マ
ーコス・コート 3798

(72)発明者 レロイ・ジェイ・ミラー
アメリカ合衆国、カリフォルニア州
91304、ウエスト・ヒルズ、ヒラリー・ド
ライブ 8313